



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 590 467 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 93115130.2

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **C08J 7/12, C08J 7/06,  
B05D 7/24, B05D 3/14**

(22) Anmeldetag: 21.09.93

(30) Priorität: 26.09.92 DE 4232390

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
06.04.94 Patentblatt 94/14

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE

(71) Anmelder: RÖHM GMBH  
Kirschenallee  
D-64275 Darmstadt(DE)  
Anmelder: FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT  
ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN  
FORSCHUNG E.V.  
Leonrodstrasse 54  
D-80636 München(DE)

(72) Erfinder: Bauser, Herbert, Dr.rer.nat.  
Bärenseestrasse 8  
D-70569 Stuttgart(DE)  
Erfinder: Benz, Volker, Dr.  
Am Dachsrain 13  
D-64739 Höchst(DE)  
Erfinder: Helnemann, Michael  
Im Schöll 30/32  
D-64839 Münster(DE)  
Erfinder: Schindler, Bernd, Dr.rer.nat.  
Arminstrasse 31  
D-70178 Stuttgart(DE)

(74) Vertreter: Huch, Peter, Dr.  
c/o Röhm GmbH - Patentabteilung -,  
Kirschenallee  
D-64275 Darmstadt (DE)

(54) Verfahren zum Erzeugen von siliciumoxidischen kratzfesten Schichten auf Kunststoffen durch Plasmabeschichtung.

(57) Zur Erzeugung von siliciumoxidischen kratzfesten Schichten auf Kunststoffen, wie Polymethylmethacrylat oder Polycarbonat, durch Plasmabeschichtung mit einem gasförmigen Organosilan und/oder Organosiloxan wird vor oder während der Plasmabeschichtung eine Plasmabehandlung mit einer gas- oder dampfförmigen, ungesättigten organischen Verbindung, deren ungesättigte Gruppierung vorzugsweise mehr als ein an Kohlenstoff- oder Stickstoffatome gebundenes Pi-Elektronenpaar enthält, z.B. Acetylen, oder mit Stickstoff gegebenenfalls zusammen mit Sauerstoff oder Wasserstoff durchführt.

EP 0 590 467 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Erzeugen von siliciumoxidischen kratzfesten Schichten auf Kunststoffen durch Plasmabeschichtung mit einem gasförmigen Organosilan und/oder Organosiloxan.

#### Stand der Technik

5

Gemäß WO 85/04601 lassen sich Kunststoffoberflächen durch eine Plasmabeschichtung mittels siliziumorganischer Verbindungen kratzfest ausrüsten. Durch zunehmende Sauerstoffkonzentration während der Beschichtung wird die Härte der kratzfesten Schicht noch gesteigert. Als siliciumorganische Verbindung wird vorzugsweise Hexamethyldisiloxan (HMDS) eingesetzt.

10

Nach der WO 89/01957 wird zur kratzfesten Ausrüstung von Kunststoffen mittels Plasmapolymerisation zunächst eine Haftschrift aus Organosiloxanen, Acrylaten oder Polyolefinen aufgebracht, die gleitend übergeht in eine kratz feste Schicht aus Siliciumdioxid. Diese wird aus anorganischem Silan und Stickoxydul ( $\text{SiH}_4 + \text{N}_2\text{O}$ ) erzeugt.

#### 15 Aufgabe und Lösung

Es hat sich gezeigt, daß die Haftfestigkeit von kratzfesten Schichten auf Basis von organischen Silanen oder Siloxanen auf verschiedenen Kunststoffen, wie Polymethylmethacrylat oder aromatischen Polycarbonat-Kunststoffen, nicht befriedigend ist. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Haftfestigkeit von siliciumoxidischen kratzfesten Schichten auf Kunststoffen zu verbessern.

20

Es wurde nun gefunden, daß bei einem Verfahren zum Erzeugen von siliciumoxidischen kratzfesten Schichten auf Kunststoffen durch Plasmabeschichtung mit einem gasförmigen Organosilan oder Organosiloxan dadurch eine verbesserte Haftung erreicht wird, daß man vor oder während der Plasmabeschichtung mit dem gasförmigen Organosilan oder Organo-Siloxan eine Plasmabeschichtung mit einer gasförmigen, ungesättigten organischen Verbindung oder mit Stickstoff durchführt.

25

Die verbesserte Haftung einer Kratzfestausrüstung geht aus folgendem Vergleichsversuch hervor: Eine Acrylglasscheibe wurde in einer Plasmabeschichtungsanlage bei einem Druck von 0,08 mbar mit Hexamethyldisiloxan behandelt. Im Gitterschnitt-Test erwies sich die Haftung der Beschichtung als ungenügend (GT5). Unter gleichen Bedingungen wurde nach der Lehre der Erfindung eine Acrylglasscheibe zunächst 2 min mit Acetylen bei 50 Watt, anschließend 2 min mit einem Gemisch von Acetylen und Hexamethyldisiloxan bei 100 Watt und schließlich 30 min mit Hexamethyldisiloxan bei 600 Watt behandelt. Die Prüfung der Beschichtung im Gitterschnitt-Test ergab eine sehr gute Haftung (GT0).

30

#### Ausführung der Erfindung

35

Die Erfindung eignet sich für Kunststoffe, die eine beträchtliche Eigenhärte aufweisen, wie Polymethylmethacrylat, Polycarbonat-Kunststoffe auf Basis von Bisphenol A, Polystyrol oder Hart-PVC. Bevorzugt sind glasklare, farblose oder allenfalls transparent eingefärbte Kunststoffe. Glasklares oder hochglänzendes Polymethylmethacrylat oder Methacrylpolymer, die aus Mischpolymerisaten des Methylmethacrylats mit begrenzten Anteilen von anderen Comonomeren, wie Alkylacrylaten, Alkylmethacrylaten mit mehr als einem C-Atom im Alkylrest oder Acryl- oder Methacrylnitril bestehen, sind besonders bevorzugt. Diese Kunststoffe werden in der Praxis als "Acrylgläser" bezeichnet.

40

Die zu beschichtenden Kunststoff-Formkörper können auf jede geeignete Weise hergestellt worden sein. Sie werden in ihrer endgültigen, für die Anwendung bestimmten Gestalt erfindungsgemäß beschichtet. Ein gebräuchliches Herstellungsverfahren ist das Gießen von Platten und Blöcken aus monomerem Methylmethacrylat bzw. aus Methylmethacrylat enthaltenden Monomergemischen. Die Platten oder Blöcke können ein-, beid- oder allseitig kratzfest beschichtet werden. In vielen Fällen werden sie erst durch spanende Verarbeitung oder durch Verformen im thermisch erweichten Zustand zu Formkörpern der gewünschten Gestalt und Oberflächenbeschaffenheit verarbeitet und dann in der endgültigen Gestalt plasmabeschichtet. Thermoplastisch verarbeitbare Kunststoffe können nach üblichen Verfahren der Extrusion oder des Spritzgießens zu Formkörpern verarbeitet und danach erfindungsgemäß plasmabeschichtet werden. Die Plasmabeschichtung selbst ist für weitere Verformungen wenig geeignet, sofern sie über mäßige elastische Verformungen im üblichen Gebrauch hinausgehen.

50

Für die Plasmabeschichtung eignen sich besonders gasförmige Organosilane der Formel  $\text{SiR}_4$  und Organosiloxane der Formel  $\text{R}_3\text{-Si-O-Si-R}_3$ , worin R gleiche oder verschiedene organische Reste, insbesondere Alkylreste oder Alkoxyreste mit 1 bis 2 C-Atomen darstellen. Sie müssen während der Plasmabeschichtung im gasförmigen Zustand vorliegen. Dazu reicht es aus, daß sie im Beschichtungsplasma einen Arbeitsdruck von wenigstens 0,01 mbar, vorzugsweise von 0,01 bis 1 mbar haben. Bevorzugt sind

55

Organosilane und Organosiloxane mit einem Dampfdruck von 1 bis 10 mbar bei 25°C. Geeignete Organosilane sind z.B. Vinyltrimethylsilan, Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, Methyltrimethoxysilan. Werden sauerstofffreie Organosilane verwendet, so werden durch Mitverwendung von molekularem Sauerstoff siliciumoxidische Beschichtungen erzeugt. Beispiele geeigneter Organosiloxane sind Hexamethyldisiloxan und Octamethyl-cyclotetrasiloxan. Auch Gemische mehrerer Organosilane und -siloxane können eingesetzt werden.

Während der Plasmabeschichtung soll das Organosilan oder -siloxan mit einem Partialdruck von 0,01 bis 1 mbar in der Beschichtungsvorrichtung, in der ein Gesamtdruck von 0,01 bis 5 mbar herrscht, zumindest jedoch in der Umgebung des zu beschichtenden Substrates vorliegen.

Das wesentliche Merkmal der Erfindung liegt in der Mitverwendung einer gasförmigen, ungesättigten organischen Verbindung oder von molekularem Stickstoff vor oder während der Plasmabeschichtung mit dem Organosilan oder Organosiloxan. Dadurch wird auf dem Substrat ein Haftgrund gebildet, auf dem die kratzfesteste Schicht, die durch Abscheidung des Organosilans oder -siloxans entsteht, besonders fest haftet. Vorzugsweise wird die Plasmabehandlung mit der ungesättigten organischen Verbindung bzw. Stickstoff vor der Einwirkung des Organosilans oder -siloxans durchgeführt, weil dieses dann auf dem bereits gebildeten Haftgrund abgeschieden werden kann. Bei gleichzeitiger Einwirkung wird wenigstens ein Teil des Organosilans oder Organosiloxans haftfest auf dem bis dahin entstandenen Haftgrund abgeschieden.

Für den Dampfdruck der ungesättigten organischen Verbindung und ihren Partialdruck während der Plasmabeschichtung gilt das für Organosilane und Organosiloxane Gesagte in entsprechender Weise; d.h. sie soll einen Dampfdruck von 0,01 mbar spätestens bei 150°C, vorzugsweise schon bei 25°C erreichen. Um den erforderlichen Partialdruck erreichen zu können, soll die ungesättigte organische Verbindung vorzugsweise ein Molekulargewicht nicht über 160 Dalton haben. Bei gemeinsamer Einwirkung ist der Partialdruck der ungesättigten organischen Verbindung bzw. des Stickstoffs vorzugsweise kleiner als der des Organosilans oder -siloxans.

Eine Vielzahl von ungesättigten organischen Verbindungen hat sich für das Verfahren der Erfindung als geeignet erwiesen, wenn sie sich auch in ihrer haftverbessernden Wirkung z.T. erheblich unterscheiden. Ungesättigte organische Verbindungen im Sinne der Erfindung sind solche, die sich durch wenigstens eine Doppel- oder Dreifachbindung zwischen benachbarten Kohlenstoff- oder Stickstoffatomen auszeichnen. (Nach der Elektronentheorie der chemischen Bindung besteht die Einfachbindung aus einem Sigma-Elektronenpaar, die Doppelbindung aus einem Sigma- und einem Pi-Elektronenpaar und die Dreifachbindung aus einem Sigma-Elektronenpaar und zwei Pi-Elektronenpaaren. Von konjugierten Doppelbindungen spricht man, wenn im Molekül benachbarte Kohlenstoff- bzw. Stickstoffatome mit jeweils einem weiteren Nachbaratom durch Doppelbindungen verknüpft sind. Ist ein Kohlenstoffatom mit zwei Nachbaratomen durch Doppelbindungen verknüpft, spricht man von kumulierten Doppelbindungen. Nach der Elektronentheorie stehen die Pi-Elektronenpaare konjugierter und kumulierter Doppelbindungen und von Dreifachbindungen miteinander in Verbindung.)

Obwohl die Erfindung nicht auf eine bestimmte elektronische Theorie gegründet werden kann, hat es den Anschein, als ob die Wirksamkeit der ungesättigten organischen Verbindungen von ihren Pi-Elektronensystemen abhinge. Die Anwesenheit eines einzigen Pi-Elektronenpaares scheint eine Grundvoraussetzung für die haftverbessernde Wirkung zu sein. Ein deutlicher haftverbessernder Effekt von technischer Bedeutung wird erreicht, wenn in der ungesättigten organischen Verbindung mehrere Pi-Elektronenpaare in Verbindung stehen. Daher sind bevorzugte ungesättigte organische Verbindungen für die Erfindung solche mit konjugierten oder kumulierten Doppelbindungen oder mit Dreifachbindungen jeweils zwischen Kohlenstoff- oder Stickstoffatomen. Auch molekularer Stickstoff enthält eine Dreifachbindung.

Geeignete Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen sind Butadien und Isopren. Dicyan, Acrylnitril und Methacrylnitril enthalten C=N-Dreifachbindungen und sind daher Beispiele für Verbindungen mit mehr als zwei Pi-Elektronenpaaren. Kumulierte Doppelbindungen sind in Allenen, Ketenimin und Carbodiimid enthalten. Die beiden letzteren können als isomere Grenzformen von Acetonitril und Cyanamid aufgefaßt werden. Butatrien ist ein Beispiel für eine Verbindung mit mehr als zwei Pi-Elektronenpaaren in kumulierter Form.

Bevorzugt sind Verbindungen mit C=C-, C=N- oder N=N-Dreifachbindungen. Dazu gehören Acetylen, Methylacetylen, Blausäure, Acetonitril, Acrylnitril, organische Azide sowie Stickstoff. Acetylen ist die meist bevorzugte ungesättigte organische Verbindung. Es versteht sich, daß auch Mischungen der ungesättigten organischen Verbindungen verwendet werden können.

Die Technik der Plasmabeschichtung von Kunststoffen ist allgemein bekannt und wird beim Verfahren der Erfindung in entsprechender Weise angewendet. Das zu beschichtende Kunststoffsubstrat wird in einer Vakuumkammer einem Plasma ausgesetzt, das in einem Gasgemisch bei einem Druck von etwa 0,001 mbar unter der Einwirkung eines Mikrowellenfeldes von z.B. 2450 MHz oder einer elektromagnetischen

Hochfrequenzschwingung von z.B. 13,56 oder 27,1 MHz erzeugt wird. Vorzugsweise besteht das Gasgemisch im wesentlichen oder ausschließlich aus der gasförmigen ungesättigten organischen Verbindung bzw. Stickstoff und/oder dem Organosilan bzw. Organosiloxan. Fremdgase sollen möglichst in einem Gesamt-Partialdruck nicht über 0,5 mbar vorliegen, jedoch hat sich ein Zusatz von Sauerstoff in einem Molverhältnis von 1 : 1 während der Organosilan- bzw. Organosiloxanbehandlung als vorteilhaft erwiesen. Durch die Einwirkung des Sauerstoffes oder anderer oxydierender Gase, wie Stickoxydul (Distickstoffmonoxid), entstehen auch beim Einsatz sauerstofffreier Organosilane siliciumoxidische Beschichtungen, in denen Siliciumatome über Sauerstoffbrücken miteinander verbunden sind.

Die Abscheidungsgeschwindigkeit hängt neben anderen Faktoren von der Leistungsdichte des Plasmas und dem Partialdruck des Beschichtungsgases ab. Für die haftverbessernde Beschichtung aus der abgeschiedenen ungesättigten organischen Verbindung bzw. Stickstoff wird eine Schichtdicke von wenigstens 10, vorzugsweise von 100 bis 400 nm angestrebt. Die kratzfeste Schicht, die durch Abscheidung des Organosilans oder des Organosiloxans erzeugt wird, sollte nicht dünner als 0,5 Mikrometer und vorzugsweise etwa 1 bis 5 Mikrometer dick sein.

Die Beschichtung kann in einem weiten Temperaturbereich durchgeführt werden. Zweckmäßig sind Temperaturen über 0°C, insbesondere Raumtemperatur, d.h. etwa 20 bis 25°C. Höhere Temperaturen sind anwendbar, jedoch soll die Erweichungstemperatur des Kunststoffes im allgemeinen nicht überschritten werden. Vorzugsweise stimmt die Temperatur des Kunststoffes mit der der Beschichtungsanlage etwa überein; der Kunststoff kann erforderlichenfalls nach geeigneter Vorwärmung in die Beschichtungsanlage eingebracht werden. Die Oberflächentemperatur des Kunststoffes soll keinesfalls so niedrig liegen, daß Bestandteile der Atmosphäre in der Beschichtungsanlage darauf kondensieren. Der Kunststoff kann daher wärmer als die Beschichtungsvorrichtung selbst sein.

#### BEISPIELE

1. Eine Acrylglasscheibe (PLEXIGLAS<sup>(R)</sup> 233) wurde in einer Plasmabeschichtungsanlage mit einer Elektrodenfläche von 700 cm<sup>2</sup> behandelt. Zur Plasmaerzeugung wurde eine HF-Entladung bei 13,56 MHz mit einer maximalen Leistung von 600 Watt angewendet. Bei einem Druck von 0,08 mbar wurde die Scheibe zunächst 2 min mit 0,2 l/min (Normaldruck-Volumen) Acetylen bei 50 Watt, anschließend 2 min mit 0,2 l/min Acetylen und 0,15 g/min Hexamethyldisiloxan bei 100 Watt und schließlich 30 min mit 0,3 g/min Hexamethyldisiloxan bei 600 Watt behandelt. Die Prüfung der Beschichtung im Gitterschnitt-Test ergab eine sehr gute Haftung (GT0).

Zum Vergleich wurde eine gleichartige Scheibe nur 30 min lang bei 600 Watt mit Hexamethyldisiloxan behandelt, das mit einem Fluß von 0,3 g/min gleichmäßig zugegeben wurde. Im Gitterschnitt-Test erwies sich die Haftung der Beschichtung als ungenügend (GT5).

2. Analog Beispiel 1 wurden Acrylglasscheiben (PLEXIGLAS<sup>(R)</sup> 249) mit Acrylnitril (AN), Stickstoff (N<sub>2</sub>), Acetylen (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) und Butadien (BUT) vorbehandelt und - gegebenenfalls nach einer Zwischenbehandlung - mit Tetramethoxysilan (TMS), Tetraethoxysilan (TES), Methyltrimethoxysilan (MTMS) oder Octamethylcyclotetrasiloxan (OMCTS) kratzfest beschichtet. Bedingungen und Ergebnisse siehe Tabelle: (sccm bedeutet Kubikcentimeter bei 20°C, 1 bar, pro min)

## TABELLE

5	Beispiel Nr.	2	3	4	5
	<u>Vorbehandlungsstufe:</u>				
	ungesätt.				
10	Verbindg:	AN	N <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	BUT
	Zusatz:	-	5 sccm MTMS	-	-
	Fluß in sccm:	5	5	200	200
	Leistung Watt				
15	bei 13,5 MHz:	20	20	50	50
	Druck in mbar:	0,25	0,25	0,08	0,08
	Dauer in min:	5	5	2	5
20	Elektroden-				
	fläche in cm <sup>2</sup> :	150	150	800	800
	<u>Zwischenbehandlungsstufe:</u>				
25	Acetylen:	-	-	200sccm	-
	TES:	-	-	0,1 g/min	-
	Druck in mbar:	-	-	0,08	-
	Leistung bei 13,5 MHz:	-	-	100 W	-
30	Dauer in min:	-	-	2	-
	<u>Endbehandlungsstufe:</u>				
	Silan/Siloxan:	TMS	TMS	TES	OMCTS
35	Fluß in sccm:	5,2	5,8		
	in g/min:			0,3	0,15
					MTMS
40	in g/min:				0,40
	Sauerstoff sccm:	4,0	4,0	-	-
	Druck in mbar:	0,15	0,3	0,08	0,08
	Leistung Watt				
45	bei 13,5 MHz:	20	20	600	500
	Dauer in min:	15	15	30	5

50

55

Ergebnis

6	Beispiel Nr.	2	3	4	5
	Gitterschnitt				
	DIN 53 151:	GT0	GT0	GT0	GT0
10	Kratzfestigkeit				
	DIN 52 347				
	in Cd/m <sup>2</sup> lx:	5	5	1	3

15

## Patentansprüche

- 20 1. Verfahren zum Erzeugen von siliciumoxidischen kratzfesten Schichten auf Kunststoffen durch Plasma-  
beschichtung mit einem gasförmigen Organosilan und/oder Organosiloxan,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß man vor oder während der Plasmabeschichtung mit dem gasförmigen Organosilan und/oder  
Organosiloxan eine Plasmabehandlung mit einer gas- oder dampfförmigen, ungesättigten organischen  
25 Verbindung oder mit Stickstoff durchführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine ungesättigte organische Verbin-  
dung einsetzt, deren ungesättigte Gruppierung mehr als ein an Kohlenstoff- oder Stickstoffatome  
gebundenes Pi-Elektronenpaar enthält.
- 30 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man eine ungesättigte organische Verbin-  
dung einsetzt, in der wenigstens zwei Pi-Elektronenpaare in konjugierter Stellung stehen.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man eine ungesättigte Verbindung mit  
35 einem Dampfdruck von wenigstens 0,01 mbar bei 150°C einsetzt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man eine ungesättigte Verbindung mit einem  
Dampfdruck von wenigstens 0,01 mbar bei 250°C einsetzt.
- 40 6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man eine ungesättigte Verbindung  
einsetzt, die zwei Pi-Elektronenpaare in Form einer  $C \equiv C$ - oder  $C \equiv N$ -Dreifachbindung enthält.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine ungesättigte Verbindung einsetzt,  
die zwei Pi-Elektronenpaare in Form kumulierter  $C = C = C$ - oder  $C = C = N$ -Doppelbindungen enthält.
- 45 8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine ungesättigte Verbindung einsetzt,  
die mehr als zwei Pi-Elektronenpaare in Form konjugierter Doppelbindungen enthält.
9. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als ungesättigte organische Verbindung  
50 mit einer  $C \equiv C$ -Dreifachbindung Acetylen einsetzt.
10. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als ungesättigte organische Verbindung  
mit einer  $C \equiv N$ -Dreifachbindung Acetonitril oder Acrylnitril einsetzt.
- 55 11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man  
während der Plasmabeschichtung mit dem gasförmigen Organosilan oder Organosiloxan Sauerstoff  
oder Wasserstoff einwirken läßt.

12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man als Kunststoff ein Methacrylpolymer einsetzt.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß man als Methacrylpolymer Polymethylmethacrylat einsetzt.
14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man als Kunststoff ein Polycarbonat einsetzt.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß man als Polycarbonat das Bisphenol-A-polycarbonat einsetzt.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 93 11 5130

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
X	EP-A-0 299 754 (THE BOC GROUP, INC.) * Ansprüche 1,14,15,21 * * Seite 3, Zeile 4 - Zeile 6 * * Seite 3, Zeile 30 - Zeile 62 * ---	1,2,6, 11,14	C08J7/12 C08J7/06 B05D7/24 B05D3/14
D,X	WO-A-85 04601 (ROBERT BOSCH GMBH) * Ansprüche 1,8,9 * * Seite 10, Zeile 31 - Seite 11, Zeile 7 * * Abbildungen 3,4 * ---	1,2,6,9, 11	
A	US-A-4 649 071 (TAJIMA I. ET AL) * Ansprüche 1,13,14,21-27 * * Beispiele 5,6,8 * * Spalte 6, Zeile 12 - Zeile 30 * ---	1-6,8, 11-15	
A	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 83-785845[41] & JP-A-58 147 431 (NIPPON SHEET GLASS KK.) 2. September 1983 * Zusammenfassung * ---	1,11-13	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
A	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 86-050871[08] & JP-A-61 002 738 (SUMITOMO ELEC. IND. CO.) 8. Januar 1986 * Zusammenfassung * ---	1	C08J B05D C23C
A	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 86-216653[33] & JP-A-61 149 210 (SUMITOMO ELEC. IND. KK.) 7. Juli 1986 * Zusammenfassung * ---	1,2,6,9	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 5. Januar 1994	Prüfer Niaounakis, M
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPF FORM 150 (12.92) (P/000)





Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 93 11 5130

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
A	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 84-066309[11] & JP-A-59 022 912 (TDK CORP.) 28. Juni 1982 * Zusammenfassung *	1	
A	WO-A-89 12507 (OLIN CORPORATION) * Ansprüche 1,5,9,12,20,24 *	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
Recherchenart DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 5. Januar 1994	Prüfer Niaounakis, M
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 (12.82) (P04.00)

European patent application

Patent number 0 590 467 A1

**Process for producing scratch-resistant silicon oxide layers on plastics by plasma coating.**

To produce scratch-resistant silicon oxide layers on plastics, such as polymethyl methacrylate or polycarbonate, by plasma coating using a gaseous organosilane and/or organosiloxane, before or during the plasma coating a plasma treatment is carried out with a gaseous or vaporized unsaturated organic compound whose unsaturated group preferably contains more than one pi electron pair bound to carbon or nitrogen atoms, for example acetylene, or with nitrogen optionally together with oxygen or hydrogen.

The invention relates to a process for producing scratch-resistant silicon oxide layers on plastics by plasma coating using a gaseous organosilane and/or organosiloxane.

5

#### Prior art

According to WO 85/04601, plastic surfaces can be made scratch-resistant by plasma coating using organosilicon compounds. The hardness of the scratch-resistant layer is further increased by increasing oxygen concentration during coating. The organosilicon compound used is preferably hexamethyldisiloxane (HMDS).

According to WO 89/01957, plastics are made scratch-resistant by first applying, by means of plasma polymerisation, a bonding layer of organopolysiloxanes, acrylates or polyolefins which smoothly blends into a scratch-resistant layer of silicon dioxide. This is produced from inorganic silane and nitrous oxide ( $\text{SiH}_4 + \text{N}_2\text{O}$ ).

20

#### Object and Solution

It has been found that the adhesion of scratch-resistant layers based on organic silanes or siloxanes on various plastics such as polymethyl methacrylate or aromatic polycarbonate plastics is not satisfactory. It is an object of the invention to improve the adhesion of scratch-resistant silicon oxide layers on plastics.

It has now been found that, in a process for producing scratch-resistant silicon oxide layers on plastics by plasma coating using a gaseous organosilane or organosiloxane, improved adhesion is achieved by carrying out a plasma coating with a gaseous, unsaturated organic compound or with nitrogen before or during the plasma coating using the gaseous organosilane or organosiloxane.

The improved adhesion of a scratch-resistant treatment is demonstrated by the following comparative experiment: a transparent acrylic plate was treated with hexamethyldisiloxane at a pressure of 0.08 mbar in a

plasma coating unit. In the cross-hatch adhesion test, the adhesion of the coating was found to be unsatisfactory (C-HAT5). Under the same conditions, a transparent acrylic plate was treated according to the teachings of the invention, first for two minutes with acetylene at 50 watt, subsequently for 2 minutes with a mixture of acetylene and hexamethyldisiloxane at 100 watt and finally for 30 minutes with hexamethyldisiloxane at 600 watt. Testing the coating in the cross-hatch adhesion test indicated very good adhesion (C-HAT0).

#### Brief Description of the Invention

The invention is suitable for plastics which have a significant intrinsic hardness, e.g. polymethyl methacrylate, polycarbonate plastics based on bisphenol A, polystyrene or rigid PVC. Preference is given to glass-clear, colourless or at least transparent coloured plastics. Glass-clear or high-gloss polymethyl methacrylate or methacrylic polymers comprising copolymers of methyl methacrylate with limited amounts of other comonomers such as alkyl acrylates, alkyl methacrylates having more than one carbon atom in the alkyl radical or acrylonitrile or methacrylonitrile are particularly preferred. These plastics are in practice referred to as "acrylic sheet".

The shaped plastic bodies to be coated can have been produced in any suitable way. According to the invention, they are coated in their final shape determined for the application. A customary production process is the casting of sheets and blocks from monomeric methyl methacrylate or from monomer mixtures containing methyl methacrylate. The sheets or blocks can have a scratch-resistant coating applied on one side, both sides or all sides. In many cases, they are first processed by cutting machining or by forming in a thermally softened state to give shaped bodies having the desired shape and surface properties and then plasma coated in the final shape. Thermoplastically processable

plastics can be processed by conventional methods of extrusion or injection moulding to form shaped bodies and then plasma coated according to the invention. The plasma coating itself is not very suitable for further forming if it goes beyond moderate elastic deformations in normal use.

Compounds suitable for plasma coating are, in particular, gaseous organosilanes of the formula  $\text{SiR}_4$  and organosiloxanes of the formula  $\text{R}_3\text{-Si-O-Si-R}_3$ , where R are identical or different organic radicals, in particular alkyl radicals or alkoxy radicals having from 1 to 2 carbon atoms. During plasma coating they have to be present in the gaseous state. For this purpose, it is sufficient for them to have a working pressure of at least 0.01 mbar, preferably from 0.01 to 1 mbar, in the coating plasma. Preference is given to organosilanes and organosiloxanes having a vapour pressure of from 1 to 10 mbar at 25°C. Suitable organosilanes are, for example, vinyltrimethylsilane, tetramethoxysilane, tetraethoxysilane and methyltrimethoxysilane. If oxygen-free organosilanes are used, silicon oxide coatings are produced by concomitant use of molecular oxygen. Examples of suitable organosiloxanes are hexamethyldisiloxane and octamethylcyclotetrasiloxane. Mixtures of a plurality of organosilanes and organosiloxanes can also be used.

During plasma coating, the organosilane or organosiloxane should be present at a partial pressure of from 0.01 to 1 mbar in the coating apparatus in which a total pressure of from 0.01 to 5 mbar prevails, but at least in the vicinity of the substrate to be coated.

The essential feature of the invention is the concomitant use of a gaseous, unsaturated organic compound or of molecular nitrogen before or during plasma coating with the organosilane or organosiloxane. This forms a base bonding layer on the substrate on which the scratch-resistant layer which is formed by deposition of the organosilane or organosiloxane adheres particularly firmly. The plasma treatment using the

unsaturated organic compound or nitrogen is preferably carried out before treatment with the organosilane or organosiloxane, because the latter can then be deposited on the previously formed base bonding layer. In the case of simultaneous treatment, at least part of the organosilane or organosiloxane is deposited in a firmly adhering manner on the base bonding layer formed up to the time.

As regards the vapour pressure of the unsaturated organic compound and its partial pressure during plasma coating, what has been said for organosilanes and organosiloxanes applies correspondingly; i.e. it should reach a vapour pressure of 0.01 mbar at the latest at 150°C, preferably at a temperature as low as 25°C. To be able to achieve the required partial pressure, the unsaturated organic compound should preferably have a molecular weight of not over 160 dalton. In the case of joint treatment, the partial pressure of the unsaturated organic compound or of the nitrogen is preferably less than that of the organosilane or organosiloxane.

Many unsaturated organic compounds have been found to be suitable for the process of the invention, even if some of them display considerable differences in their adhesion-improving action. Unsaturated organic compounds in the context of the invention are those which have at least one double or triple bond between adjacent carbon or nitrogen atoms. (According to the electronic theory of the chemical bond, the single bond consists of a sigma electron pair, the double bond consists of one sigma and one pi electron pair and the triple bond consists of one sigma electron pair and two pi electron pairs. Conjugated double bonds occur when in the molecule adjacent carbon or nitrogen atoms are each linked to a further adjoining atom by double bonds. If a carbon atom is linked to two adjoining atoms by double bonds, cumulated double bonds are said to be present. According to the electronic theory, the pi electron pairs of conjugated and cumulated double bonds and of

triple bonds are joined to one another.)

Although the invention cannot be based on a particular electronic theory, it appears that the effectiveness of the unsaturated organic compounds depends on their pi electron systems. The presence of a single pi electron pair appears to be the basic prerequisite for the adhesion-improving action. A significant adhesion-improving effect of industrial importance is achieved if a plurality of pi electron pairs are joined in the unsaturated organic compound. For this reason, preferred unsaturated organic compounds for the invention are those having conjugated or cumulated double bonds or having triple bonds, in each case between carbon or nitrogen atoms. Molecular nitrogen also contains a triple bond.

Suitable compounds having conjugated double bonds are butadiene and isoprene. Dicyan, acrylonitrile and methacrylonitrile contain  $C\equiv N$  triple bonds and are therefore examples of compounds having more than two pi electron pairs. Cumulated double bonds are present in alkenes, ketenimine and carbodiamide. The latter two can be regarded as isomeric limiting forms of acetonitrile and cyanamide. Butatriene is an example of a compound having more than two pi electron pairs in cumulated form.

Preference is given to compounds having  $C\equiv C$ ,  $C\equiv N$  or  $N\equiv N$  triple bonds. These include acetylene, methylacetylene, hydrocyanic acid, acetonitrile, acrylonitrile, organic azides and nitrogen. Acetylene is the most preferred unsaturated organic compound. It is, of course, also possible to use mixtures of the unsaturated organic compounds.

The technique of plasma coating plastics is generally known and is employed in an appropriate manner in the process of the invention. The plastic substrate to be coated is exposed in a vacuum chamber to a plasma which is generated in a gas mixture at a pressure of about 0.001 mbar under the action of a microwave field of, for example, 2,450 MHz or a high-frequency electro-

magnetic oscillation of, for example, 13.56 or 27.1 MHz. The gas mixture preferably consists essentially or exclusively of the gaseous unsaturated organic compound or nitrogen and/or the organosilane or organosiloxane.

5 Other gases should preferably be present in a total partial pressure of not more than 0.5 mbar, although addition of oxygen in a molar ratio of 1:1 during the organosilane or organosiloxane treatment has been found to be advantageous. The action of the oxygen or other  
10 oxidizing gases such as nitrous oxide (dinitrogen monoxide) form, even when oxygen-free organosilanes are used, silicon oxide coatings in which silicon atoms are joined to one another via oxygen bridges.

The deposition rate depends, among other  
15 factors, on the power density of the plasma and the partial pressure of the coating gas. For the adhesion-improving coating comprising the deposited unsaturated organic compound or nitrogen, a thickness of at least 10 nm, preferably from 100 to 400 nm, is sought. The  
20 scratch-resistant layer which is produced by deposition of the organosilane or the organosiloxane should be no thinner than 0.5 microns and preferably be from about 1 to 5 microns thick.

The coating can be carried out within a wide  
25 temperature range. Temperatures above 0°C, in particular room temperature, i.e. from about 20 to 25°C, are advantageous. Higher temperatures can be employed, but the softening temperature of the plastic should generally not be exceeded. Preferably, the temperature  
30 of the plastic approximately matches that of the coating unit; if necessary, the plastic can be introduced into the coating unit after suitable preheating. The surface temperature of the plastic should in no event be so low that constituents of the atmosphere in the coating unit  
35 condense thereon. The plastic can therefore be warmer than the coating apparatus itself.



## EXAMPLES

1. A transparent acrylic plate (PLEXIGLAS<sup>(R)</sup> 233) was treated in a plasma coating unit using an electrode area of 700 cm<sup>2</sup>. An HF discharge at 13.56 MHz having a maximum power of 600 watt was employed to generate the plasma. At a pressure of 0.08 mbar, the plate was treated first for 2 minutes with 0.2 l/min (volume at atmospheric pressure) of acetylene at 50 watt, subsequently for 2 minutes with 0.2 l/min of acetylene and 0.15 g/min of hexamethyldisiloxane at 100 watt and finally for 30 min with 0.3 g/min of hexamethyldisiloxane at 600 watt. Testing the coating in the cross-hatch adhesion test indicated very good adhesion (C-HAT0).

15 For comparison, a similar plate was treated for only 30 minutes at 600 watt with hexamethyldisiloxane which was added at a uniform flow rate of 0.3 g/min. In the cross-hatch adhesion test, the adhesion of the coating was found to be unsatisfactory (C-HAT5).

20 2. Using a method similar to Example 1, transparent acrylic plates (PLEXIGLAS<sup>(R)</sup> 249) were pretreated with acrylonitrile (AN), nitrogen (N<sub>2</sub>), acetylene (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) and butadiene (BUT) and, in one case after an intermediate treatment, provided with a scratch-resistant coating using tetramethoxysilane (TMS), tetraethoxysilane (TES), methyltrimethoxysilane (MTMS) or octamethylcyclotetrasiloxane (OMCTS). For conditions and results see table: (sccm means cubic centimetres at 20°C, 1 bar, per minute).

TABLE

Example No.	2	3	4	5
<u>Pretreatment stage:</u>				
Unsaturated compound:	AN	N <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	BUT
Additive:	-	5 sccm MTMS	-	-
Flow in sccm:	5	5	200	200
Power in watt at 13.5 MHz:	20	20	50	50
Pressure mbar:	0.25	0.25	0.08	0.08
Time in min:	-	5	2	5
Electrode area in cm <sup>2</sup> :	150	150	800	800
<u>Intermediate treatment stage:</u>				
Acetylene:	-	-	200 sccm	-
TES:	-	-	0.1 g/min	-
Pressure in mbar:	-	-	0.08	-
Power at 13.5 MHz:	-	-	100 W	-
Time in min:	-	-	2	-
<u>Final treatment stage:</u>				
Silane/siloxane:	TMS	TMS	TES	OMCTS
Flow in sccm:	5.2	5.8		
Flow in g/min:			0.3	0.15
				MTMS
Flow in g/min:				0.40
Oxygen in sccm:	4.0	4.0	-	-

Example No.	2	3	4	5
Pressure mbar:	0.15	0.3	0.08	0.08
Power in watt at 13.5 MHz:	20	20	600	500
Time in min:	15	15	30	5
<u>Result</u>				
Cross-hatch test DIN 53 151:	C-HAT0	C-HAT0	C-HAT0	C-HAT0
Scratch resistance DIN 52 347 in Cd/m <sup>2</sup> lx:	5	5	1	3

Claims:

1. A process for producing scratch-resistant silicon oxide layers on plastics by plasma coating using  
5 a gaseous organosilane and/or organosiloxane, characterized in that a plasma treatment with a gaseous or vaporized unsaturated organic compound or with nitrogen is carried out before or during the plasma coating using the gaseous organosilane and/or  
10 organosiloxane.
2. A process according to claim 1, characterized in that an unsaturated organic compound whose unsaturated group contains more than one pi electron pair bound to carbon or nitrogen atoms is used.
- 15 3. A process according to claim 2, characterized in that an unsaturated organic compound in which at least two pi electron pairs are present in conjugated positions is used.
4. A process according to any of claims 1 to 3,  
20 characterized in that an unsaturated compound having a vapour pressure of at least 0.01 mbar at 150°C is used.
5. A process according to claim 4, characterized in that an unsaturated compound having a vapour pressure of at least 0.01 mbar at 25°C is used.
- 25 6. A process according to any of claims 1 to 5, characterized in that an unsaturated compound containing two pi electron pairs in the form of a C=C or C≡N triple bond is used.
7. A process according to claim 1, characterized in  
30 that an unsaturated compound containing two pi electron pairs in the form of cumulative C=C=C or C=C=N double bonds is used.
8. A process according to claim 1, characterized in that an unsaturated compound containing more than two pi  
35 electron pairs in the form of conjugated double bonds is used.
9. A process according to claim 6, characterized in that acetylene is used as unsaturated organic compound containing a C≡C triple bond.

10. A process according to claim 6, characterized in that acetonitrile or acrylonitrile is used as unsaturated organic compound containing a  $C\equiv N$  triple bond.
- 5 11. A process according to one or more of claims 1 to 10, characterized in that oxygen or hydrogen is allowed to act during the plasma coating with the gaseous organosilane or organosiloxane.
- 10 12. A process according to one or more of claims 1 to 11, characterized in that a methacrylic polymer is used as plastic.
13. A process according to claim 12, characterized in that polymethyl methacrylate is used as methacrylic polymer.
- 15 14. A process according to one or more of claims 1 to 11, characterized in that a polycarbonate is used as plastic.
- 20 15. A process according to claim 14, characterized in that bisphenol A polycarbonate is used as polycarbonate.